



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 39 39 989 C 2

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 04 B 35/58

②① Aktenzeichen: P 39 39 989.3-45  
②② Anmeldetag: 2. 12. 89  
④③ Offenlegungstag: 5. 7. 90  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 11. 8. 94

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
03.12.88 JP 63-306320

⑦③ Patentinhaber:  
NGK Spark Plug Co., Ltd., Nagoya, Aichi, JP

⑦④ Vertreter:  
Rackette, K., Dipl.-Phys. Dr.-Ing., Pät.-Anw., 79098  
Freiburg

⑦② Erfinder:  
Suzuki, Junichiro, Nagoya, Aichi, JP

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	34 23 911 C2
DE	28 00 174 C2
DE	35 11 734 A1
DE	32 16 308 A1
DE	29 40 629 A1
EP	00 82 371 A2

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines Sinterkörpers auf Siliziumnitridbasis und Sinterkörper auf Siliziumnitridbasis

DE 39 39 989 C 2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines einen Oberflächenbereich und einen Innenbereich aufweisenden Sinterkörpers auf Siliziumnitridbasis, der eine Hauptphase aus Siliziumnitrid und/oder Si—Al—O—N sowie eine Binderphase enthält, wobei der Anteil an Silizium im Oberflächenbereich kleiner als im Innenbereich ist, sowie einen mit diesem Verfahren hergestellten Sinterkörper auf Siliziumnitridbasis.

Die vorliegende Erfindung kann bei Werkzeugmaschinen, für verschleißfeste (abnutzungsfeste) Teile und übereinandergleitende Teile verwendet werden.

Aus der EP 0 082 371 A2 ist ein Sinterkörper auf Siliziumnitridbasis mit einem durch Sintern hergestellten Oberflächenbereich und einem Innenbereich bekannt, wobei der Innenbereich des Sinterkörpers in der Hauptphase hauptsächlich aus Siliziumnitrid und/oder Si—Al—O—N mit einer Binderphase gebildet ist. Dabei wird dem gesinterten Oberflächenbereich Yttrium dadurch zugeführt, daß der zum Sintern benutzten Ausgangsmischung  $Y_2O_3$  beigefügt wird.

Die DE 35 11 734 A1 lehrt ein keramisches Material auf Nitridbasis mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sialon als Hauptkomponenten. Die Verschleißfestigkeit dieses Materials wird durch einfache Zugabe von harten Substanzen zum Ausgangsprodukt oder durch Beschichtung des Keramikkörpers mit einem Überzug aus einer verschleißfesten Schicht verbessert. Dabei kommen Nitride oder Karbide der Elemente Al, B oder Si zum Einsatz. Eine Veränderung der Mikrostruktur der Oberfläche erfolgt nicht.

Ein weiterer beschichteter Siliziumnitrid-Sinterkörper ist aus der DE 34 23 911 C2 bekannt, der zur Erreichung einer höheren Härte seiner Oberfläche mit einer Oberflächenbeschichtung aus Karbiden oder Nitriden von Ti, Zr und/oder Hf vorgesehen ist.

Die DE 32 16 308 A1 lehrt einen weiteren Sinterkörper, bei dem der Ausgangsmischung für den Sintervorgang einige Gewichtsprozent  $B_2O_3$  hinzugefügt werden. Die Sinterung wird bei 1500 bis 1650 Grad Celsius in reinem Stickstoff durchgeführt.

Aus der DE 28 00 174 C2 ist ein Verfahren zum Sintern von Siliziumnitridformkörpern bekannt, bei dem bei 1700 bis 1900 Grad Celsius unter Inertgas oder Stickstoff gesintert wird, wobei das Verfahren ein Schwergewicht auf Oberflächengröße und Teilchenfeinheit der Ausgangsmischung legt, um eine bessere Verschleißfestigkeit zu erreichen.

Die DE 29 40 629 A1 lehrt ebenfalls ein Verfahren zum Sintern von Siliziumnitridformkörpern, das ebenfalls die mechanische Festigkeit des Sinterkörpers verbessern soll. Hierfür wird der Oberflächenbereich mit einem höheren Anteil von  $Al_2O_3$  und AlN durch Eindiffusion versehen. Es entsteht durch Volumenzuwachs eine Druckvorspannung in der Oberfläche.

In der japanischen Auslegeschrift 63-1278 ist ein üblicher Siliziumnitrid-Sinterkörper beschrieben, der einen Oberflächenüberzug aus einem keramischen Material mit einer hohen Härte oder einer verbesserten Verschleißfestigkeit hat.

Ein weiterer Siliziumnitrid-Sinterkörper ist bekannt, bei dem Kristallphasen von sowohl  $\alpha$ -Sialon als auch  $\beta$ -Sialon homogen über den gesamten Sinterkörper verteilt sind (JP Nr. 63-35594 (1988) usw.). Mit der Erfindung sollen die nachfolgenden Probleme gelöst werden:

Bei dem Sinterkörper nach der JP 53-1278 ist es schwierig, eine ausreichende Haltekraft mit dem Substrat zu erhalten, da unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten und/oder chemische Affinitäten zwischen dem keramischen Überzugsmaterial und dem Siliziumnitridsubstrat vorhanden sind. Daraus ergeben sich hohe Kosten, die ein Wirtschaftlichkeitsproblem darstellen. Aus diesem Grunde hat der zuerst genannte Sinterkörper fast keine praktische Anwendung gefunden.

Der zuletzt genannte Sinterkörper, der sowohl Kristallphasen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sialon gleichmäßig verteilt über den gesamten Sinterkörper enthält, leidet unter der Veränderung in seinen Eigenschaften, wenn ihre Anteile sich ändern und kann nicht jede Eigenschaft entfalten. Insbesondere, wenn man versucht, eine Eigenschaft zu verbessern, wird eine andere der Eigenschaften zwangsweise verschlechtert, was in eine mittelmäßige Leistungsfähigkeit des Sinterkörpers beim Ausgleich beider Eigenschaften resultiert.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines Siliziumnitridgrundstoff-Sinterkörpers zu schaffen, bei dem die Oberfläche verbessert ist, um einen Oberflächenbereich zu bilden, der eine höhere Verschleißfestigkeit hat, wobei die Eigenschaften des Materials im Oberflächenbereich und im Innenbereich in zufriedenstellender Weise erhalten bleiben, so daß der Siliziumnitridgrundstoff-Sinterkörper in seinen wesentlichen Eigenschaften, wie der Zähigkeit, nicht verschlechtert ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Siliziumnitrid und/oder Si—Al—O—N sowie Sinterhilfen enthaltender Formkörper in einer Stickstoff enthaltenden Atmosphäre unter solchen Bedingungen gesintert wird, daß Siliziumnitrid aus dem Oberflächenbereich des Sinterkörpers verdampft wird, bis der Anteil an Silizium in der Hauptphase im Oberflächenbereich um mindestens 20 Gewichtsprozent kleiner als im Innenbereich ist.

Als Ergebnis der Nachforschungen nach dem Grund der schlechten Verschleißfestigkeit von Siliziumnitrid wurde die nachfolgende Erkenntnis gewonnen, auf der die vorliegende Erfindung aufbaut.

Es wurde gefunden, daß das Werkstück oder das zu schneidende Material meistens eine auf Eisen basierende Legierung ist, für die Silizium Si, das Hauptelement des Siliziumnitrids, eine hohe chemische Affinität zeigt, was die schlechte Verschleißfestigkeit von Siliziumnitrid erklärt. Beim Sintern von Siliziumnitrid wurden bis jetzt Versuche unternommen, um eine Zersetzung und Verdampfung von Siliziumnitrid zu vermeiden. Die vorliegende Erfindung hat die Erkenntnis gebracht, daß bei einem Sinterkörper aus Silizium die Verschleißfestigkeit verbessert werden kann, ohne die Zähigkeit zu verschlechtern, wenn die Zersetzung und die Verdampfung von Siliziumnitrid in geschickter Weise ausgenutzt wird, indem die Größe des Abfallens der Konzentration von

Siliziumnitrid im Oberflächenbereich 20 Gewichtsprozent oder mehr des Siliziumgehalts im Siliziumnitrid im inneren Bereich beträgt.

Es ist somit ein Merkmal der vorliegenden Erfindung, daß der Siliziumgehalt im Oberflächenbereich des nach dem Verfahren hergestellten Sinterkörpers aus Siliziumnitrid sich von demjenigen im Innenbereich unterscheidet. Die Steilheit des Abfallens im Siliziumgehalt wird gemäß der nachfolgend gezeigten Formel berechnet:

$$\text{Steilheit des Abfallens des Si} = \frac{\text{Si-Gehalt im Innenbereich} - \text{Si-Gehalt im Oberflächenbereich}}{\text{Si-Gehalt im Innenbereich}} \times 100 \text{ (gewichtsmäßig)}$$

Bei dem Sinterkörper aus Siliziumnitrid gemäß der vorliegenden Erfindung ist der Siliziumgehalt im Oberflächenbereich um 20 Prozent oder mehr gegenüber seinem Innenbereich verringert, in dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  unverdampft verbleibt. Aus diesem Grunde können die wesentlichen Eigenschaften in zufriedenstellender Weise erreicht werden, wobei eine von ihnen die höhere Verschleißfestigkeit des Oberflächenbereichs und die andere die hohe Zähigkeit des Innenbereichs ist. In anderen Worten, der Sinterkörper hat nicht die Eigenschaften, die zwischen diesen beiden Eigenschaften liegen. Demgemäß wurde es mit dem vorliegenden Sinterkörper möglich, die Verschleißfestigkeit durch eine Oberflächenveränderung zu verbessern, ohne die wesentlichen Eigenschaften im Innenbereich des Körpers zu verschlechtern.

Der Oberflächenbereich und der Innenbereich blättern nicht voneinander ab, wobei diese Bereiche einen Festkörper bilden, die miteinander durch eine starke Bindekraft zusammengehalten und vereinigt werden.

Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist die Steilheit des Si-Konzentrationsabfalls so gewählt, daß sie nicht kleiner als 20 Gewichtsprozent ist, da, wenn die oben erwähnte Steilheit des Konzentrationsabfalls nicht ausreicht, der Abfalleffekt ungenügend ist, wohingegen wenn die Steilheit des Abfalls gleich oder größer als 20 Gewichtsprozent ist, die Verschleißfestigkeit verbessert werden kann, ohne die Zähigkeit zu verringern, die die Eigenschaft des Innenbereichs ist. Die Steilheit des Abfalls ist vorzugsweise nicht kleiner als 50 Gewichtsprozent, da dann die Verschleißfestigkeit deutlich verbessert werden kann. Der Si-Gehalt im Oberflächenbereich kann sogar fast Null sein. Jedoch ist in einem solchen Fall, obwohl die Verschleißfestigkeit noch deutlicher verbessert werden kann, die Rauigkeit verschlechtert. Aus diesem Grunde sollte der Si-Gehalt im Oberflächenbereich vorzugsweise in einem solchen Maß verkleinert werden, daß eine spröde Verbindung nicht erzeugt wird.

Der Siliziumnitridgrundstoff-Sinterkörper der vorliegenden Erfindung, der hauptsächlich aus Siliziumnitrid besteht, kann auch aus  $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$  hergestellt werden. Das Siliziumnitrid oder  $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$  kann gemäß dem vorgesehenen Zweck und Anwendungsbereich ausgewählt werden und kann vom  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Typ oder ein Gemisch davon sein. Die Komponenten neben dem Siliziumnitrid können die die Korngrenzenphase oder Binderphasen bildenden Komponenten oder dritte Komponenten neben der Binderphase sein. Die die Binderphase bildenden Komponenten können im allgemeinen als Sinterhilfen eingestuft werden, und können nur aus glasartigen (glasigen) Phasen bestehen oder können verschiedene Kristallphasen statt der glasartigen Phasen enthalten. Die dritten Komponenten können solche Komponenten sein, die wirksam sind, um die Verschleißfestigkeit oder Zähigkeit zu verbessern. Daher können die dritten Komponenten Verbindungen umfassen, beispielsweise Carbide, Nitride oder Oxide der Übergangsmetalle der Gruppen IVa, Va und VIa des Periodensystems oder eine oder mehrere feste Lösungen aus zwei oder mehr von diesen Verbindungen. Diese Verbindungen liegen vorzugsweise in einer Menge von nicht mehr als 30 Gewichtsprozent vor, um auf diese Weise die Zähigkeit des Sinterkörpers nicht zu verkleinern. Bevorzugte dritte Komponenten sind  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrC}$  und/oder Whiskers wie  $\text{SiC}$  und/oder  $\text{Si}_2\text{N}_4$ , vorzugsweise mit einem Durchmesser von 0,3 bis 2,0 Mikrometer und einer Länge von 10 bis 100 Mikrometern.

Der Innenbereich ist der Bereich des Sinterkörpers ausschließlich des Oberflächenbereichs, das heißt der Bereich des Sinterkörpers, der die inhärenten Eigenschaften des Sinterkörpers hat. Da  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nicht durch Zersetzung oder Verdampfung im Innenbereich entfernt wird, bleiben das oben erwähnte Siliziumnitrid, die die Binderphase bildenden Komponenten und die dritten Komponenten wie sie sind.

Der Oberflächenbereich ist der Bereich des Sinterkörpers, in dem andere Komponenten als  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in dem Maß zurückbleiben, wie der Siliziumgehalt beim Verdampfen von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  verkleinert wird. Somit ist der relative Anteil der Komponenten neben dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  entsprechend im Oberflächenbereich angereichert. Die Dicke des Oberflächenbereichs hängt vom Zweck, von der Verwendung und der Herstellungsmethode ab und liegt gewöhnlich im Bereich von mehreren Mikrometern bis 0,1 Millimeter. Es sei bemerkt, daß ein Sinterkörper, in dem die obigen Zusammensetzungsverhältnisse sich nicht abrupt ändern, sondern sich kontinuierlich an der Grenze zwischen dem Oberflächenbereich und dem Innenbereich ändern, auch in den Bereich der vorliegenden Erfindung fällt. Somit ist es ausreichend, wenn der Sinterkörper über einen Oberflächenbereich verfügt, der eine erste spezielle relative Zusammensetzung und einen Innenbereich der eine zweite spezielle relative Zusammensetzung aufweist.

Insoweit wie die vorliegende Erfindung gewöhnlich mit ihrer rohesinterten Oberfläche verwendet wird, wobei die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberflächenkomponente weggedampft ist, muß eine besondere Aufmerksamkeit gegen das Verschlechtern der Oberflächenrauigkeit durch eine derartige Verdampfung ausgeübt werden. Daher sollte die Oberflächenverdampfung gesteuert werden, so daß die Oberflächenrauigkeit vorzugsweise nicht mehr als 12,5 S gemäß der Norm JIS B 0601 ist. Bei Anwendungen, bei denen der Oberflächenrauigkeit eine besondere Bedeutung zukommt, ist es für die Binderphasen bildenden Komponenten vorzuziehen, diese zu belassen, so daß sie die Oberfläche des Sinterkörpers überdecken.

Der vorliegende Sinterkörper wird gewöhnlich durch übliches Sintern unter atmosphärischem Druck hergestellt. Jedoch kann er auch hergestellt werden, indem ein Sintern unter einer unter Druck stehenden Gasatmosphäre oder gemäß einem heißen isostatischen Sintern (HIP-Methode) erfolgt. Es ist grundsätzlich notwendig,

daß die Sinteratmosphäre Stickstoff enthält, jedoch unter der Bedingung, daß eine ausreichende Menge von Siliziumnitrid verdampft werden kann. Der Sinterdruck kann zwischen einem Vakuum (oder reduziertem Druck) bis zu mehreren tausend Atmosphären variieren. Die Sintertemperatur ist vorzugsweise in der Größenordnung von 1500 bis 1800 Grad Celsius und liegt insbesondere im Bereich zwischen 1600 und 1700 Grad Celsius.

Der Sinterkörper kann im wesentlichen in der folgenden Weise hergestellt werden. Pulverförmiges Siliziumnitrid und Sinterhilfen werden mit einem erwünschten Mischungsverhältnis ausgewogen, gemischt und pulverisiert. Die Sinterhilfen können solche sein, die beim Sintern unter Atmosphärendruck oder Gasdruck oder Sintern gemäß dem HIP-Verfahren verwendet werden und enthalten vorzugsweise das Element Si nicht. Somit können als Beispiele folgende Sinterhilfen wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oder Oxide der seltenen Erden aufgezählt werden. Die pulverartige Ausgangsmasse wird geformt und unter Druck auf die gewünschte Gestalt verdichtet und gesintert. Zum Verdampfen (oder Verflüchtigen) des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  auf der Oberfläche während des Sintern können die Partialdrücke des Stickstoffs und/oder Siliziums erniedrigt werden, oder es kann eine reduzierende Atmosphäre eingesetzt werden.

Üblicherweise kann die pulverförmige Ausgangsmasse wie folgt zusammengesetzt sein:

15	$\text{Si}_3\text{N}_4$	50—95 Gewichtsprozent, vorzugsweise 60—90 Gewichtsprozent und am besten 64—86 Gewichtsprozent
20	Sinterhilfe*)	5—30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 7—20 Gewichtsprozent und am besten 10—20 Gewichtsprozent
	dritte Komponente**)	30 Gewichtsprozent oder weniger, vorzugsweise 25 Gewichtsprozent oder weniger
25	*) Sinterhilfe: $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{AlN}$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$ , $\text{CaO}$ , $\text{AlON}$ , $\text{YN}$ , Oxid der seltenen Erden. **) Komponenten (Oxid, Carbide, Nitrid usw.) der Untergruppen IVa (Ti, Zr, Hf), Va (V, Nb, Ta) und VIa (Cr, Mo, W).	

Die Ausgangspulvermasse (Mischung) hat eine durchschnittliche Teilchengröße von vorzugsweise 5 Mikrometer oder weniger, am besten 2 Mikrometer oder weniger.

Somit kann der Herstellungsprozeß wie folgt zusammengefaßt werden:

- a) Vorbereiten einer Ausgangspulvermasse definierter Zusammensetzung, einschließlich Mischen (gewöhnlich mit gleichzeitiger Pulverisierung),
- 35 b) Herstellen eines Preßkörpers der gewünschten Gestalt,
- c) Sintern des Preßkörpers unter der Bedingung, daß das an der Oberfläche des Sinterkörpers vorhandene Siliziumnitrid verdampft werden kann, um einen Si-verarmten Oberflächenbereich bei einer spezifischen Temperatur zu bilden.

Das Sintern wird für eine gewisse Zeitperiode durchgeführt, die ausreicht, um den Preßkörper zu sintern, vorzugsweise 0,5 bis 5 Stunden und am besten 1 bis 3 Stunden. Die Sinterbedingung wird durch eine spezielle Atmosphäre zum Sintern bereitgestellt, wobei ein reduzierter Teildruck des Stickstoffs und/oder Siliziums oder eine reduzierende Atmosphäre vorliegt, wie solche, die (insbesondere zusätzlich zu reduzierten Partialdrücken)  $\text{CO}_2$  und/oder  $\text{CO}$  enthalten. Im allgemeinen variieren die Sinterbedingungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Sintertemperatur. Dies bedeutet, daß die Atmosphäre auf einen geringfügig niedrigeren Partialdruck des  $\text{N}_2$  und/oder  $\text{Si}$  eingestellt ist als diejenigen, die als für eine gewisse Zusammensetzung bezüglich der Temperatur, zum Beispiel gemäß Fig. 5, als geeignet angesehen werden. In dieser Art und Weise kann eine geeignete Menge von Si und N zersetzt und vom Oberflächenbereich in einem solchen Ausmaß verflüchtigt werden, daß keine raue Oberfläche erzeugt wird.

Der resultierende Oberflächenbereich des Sinterkörpers wird hauptsächlich durch die Sinterhilfen und/oder resultierenden Verbindungen davon (oder weiteren dritten Komponenten) gebildet, in denen und/oder N als feste Lösung enthalten ist. Durch Verdampfen von Si und N werden die verbleibenden Binderphasen und dritten Komponenten in dem Oberflächenbereich relativ zum Innenbereich angereichert, was eine Veränderung in der Dichte und der Härte (die Härte wird verbessert) nach sich zieht. Die Menge von Siliziumnitrid und/oder Si—Al—O—N im Oberflächenbereich ist relativ kleiner als im inneren Bereich (vorzugsweise um wenigstens 20 Volumenprozent, bis zu 100 Volumenprozent).

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Zeichnung näher beschrieben. Es zeigt

- Fig. 1 eine grafische Darstellung zur Veranschaulichung des Zusammenhanges zwischen der Steilheit des Si-Abfalles im Oberflächenbereich und der Verschleißfestigkeit,
- Fig. 2 eine Querschnittsansicht der Gestalt eines Werkstückes, das im Testverfahren 1 verwendet wurde,
- Fig. 3 eine Querschnittsansicht der Gestalt eines Werkstückes, das im Testverfahren 2 verwendet wurde,
- Fig. 4 eine Querschnittsansicht der Gestalt eines Werkstückes, das im Testverfahren 3 verwendet wurde und
- Fig. 5 ein Phasendiagramm, das die Beziehung zwischen der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Phase und den Partialdrücken der Sinteratmosphäre veranschaulicht.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von speziellen Beispielen näher erörtert.

Als Pulver für das Ausgangsmaterial wurden pulverförmiges  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit einer mittleren Teilchengröße von 0,6 Mikrometer ( $\alpha$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Anteil nicht geringer als 90 Volumenprozent), pulverförmiges  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MgO}$  mit einer

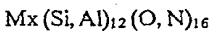
mittleren Teilchengröße von 0,5 Mikrometern, AlN-Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von 1,3 Mikrometern, pulverförmiges  $Y_2O_3$  mit einer mittleren Teilchengröße von 1,2 Mikrometern, pulverförmiges  $ZrO_2$  mit einer mittleren Teilchengröße von 0,4 Mikrometern, pulverförmiges TiN mit einer mittleren Teilchengröße von 1,2 Mikrometern, pulverförmiges HfN mit einer mittleren Teilchengröße von 1,7 Mikrometern und pulverförmiges WC mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 Mikrometern unter Berücksichtigung der Zusammensetzungsverhältnisse in der Tabelle genommen und in einer Naß-Kugelmühle 48 Stunden gemischt. Dem resultierenden Gemisch wurde ein Formmittel beigelegt und es wurde getrocknet.

Jede der resultierenden Pulvermischungen (Ausgangspulvermasse) wurde in einer Metallform druckgeformt und in einer Atmosphäre, die hauptsächlich Stickstoff enthält, unter der Stickstoffatmosphäre von 0,7 bis 10 bar (und teilweise auch unter der Anwesenheit von Kohlendioxidgas) und bei einer Temperatur von 1650 bis 1750 Grad Celsius gesintert, um Sinterprodukte herzustellen. Die Dicke des Oberflächenbereichs von diesen Sinterprodukten war etwa 0,01 bis 0,1 Millimeter für beide Fälle, wobei diese durch Oberflächenentfernung, durch Schleifen und Röntgenstrahlbrechung eines kleinen Bereiches (Röntgenstrahl-Mikroanalysator) gemessen wurde.

Die gesinterten Produkte wurden auf eine Größe von SNMN 432 gemäß der JIS B 4103 nachbearbeitet, um Teststücke (oder Spitzen) 2 zu bilden. Das Nachbearbeiten der Sinterprodukte erfolgte durch Schleifen der oberen und unteren Oberflächen, wobei die Seitenflächen des Sinterproduktes im Zustand der rohgesinterten Flächen blieb. Die Größe der Teststücke wurde zum Zeitpunkt der Druckformung angepaßt. Eine Auswertung wurde durch die folgenden drei Tests 1 bis 3 durchgeführt, wobei die Tests 1 und 2 zur Bewertung der Verschleißfestigkeit und der Test 3 zur Bewertung der Festigkeit dienen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle und in Fig. 1 dargestellt.

Alle Beispiele zeigen Dichten von wenigstens 99,5 Prozent bezüglich der theoretischen Dichte. Der Innenbereich bestehend aus Si—Al—O—N war vom  $\beta$ -Typus in Nr. 3, Nr. C2 und Nr. 4 und ( $\beta$ -Typus +  $\alpha$ -Typus) in den Nrn. 5—9 und Nr. C3, in denen das  $\alpha$ -Verhältnis jeweils 0,33, 0,28, 0,34, 0,42, 0,36 und 0,22 in dieser Reihenfolge ist. Das  $\alpha$ -Verhältnis ist definiert durch  $\alpha/(\alpha + \beta)$  gemessen gemäß der Röntgenstrahlenmaximalintensitätenverhältnismethode.

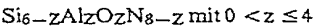
$\alpha$ -Si—Al—O—N ist eine feste Lösung des Substitutions/Zwischengittertypes, bei der ein Teil der Siliziumatome in der  $\alpha$ - $Si_3N_4$ -Struktur durch Aluminium ersetzt ist und ein Teil der N-Atome in der gleichen Struktur durch O ist, und bei der weiterhin Elemente wie Li, Na, Mg, Ca, Y oder seltene Erden Elemente eine feste Lösung bilden, die in den Zwischengitterraum zwischen (Si, Al) und (O, N) eindringt. Im allgemeinen wird ein solches  $\alpha$ -Si—Al—O—N durch die Formel



beschrieben, wobei  $M = Li, Na, Mg, Ca, Y$  oder seltene Erden Elemente und  $0 < x \leq 2$  ist.

Auf der anderen Seite ist  $\beta$ -Si—Al—O—N eine feste Lösung des Substitutionstypes, die aus einer festen Lösung von  $Al_2O_3$ , AlN und  $SiO_2$  in  $\beta$ -Siliziumnitrid gebildet ist, das heißt, bei der Al und O ein Teil der Si-Atome und N-Atome in dem  $\beta$ -Siliziumnitrid jeweils substituieren.

Dieses  $\beta$ -Si—Al—O—N wird durch die Formel



beschrieben.

Die Bedingungen für die Tests 1, 2 und 3 sind wie unten dargestellt, wobei die Bedingungen für den Test 2 in Klammern gezeigt sind und diejenigen für den Test 3 in rechteckigen Klammern. Die Haltbarkeit im Verfahren 1 ist als die Zeit gegeben, die bis zur Zerstörung oder Versagen, wie nachfolgend beschrieben, führt. Die Zerstörung oder das Versagen in diesem Fall ist nicht nur eine Folge der mechanischen Festigkeit, sondern auch der Vergrößerung des Schneid- und Bearbeitungswiderstandes infolge der Abnutzung und ist als Maß für die Verschleißfestigkeit verwendet.

	Test 1	Test 2	Test 3
Werkstück:	Inconel 718	(FC20)	[FC23]
Schneidgeschwindigkeit (m/Minute):	250	(600)	[150]
Schnitttiefe (mm):	1	(0,5)	[2]
Vorschub (mm/Umd):	0,25	(0,2)	[0,6]
Kühlmittel:	wasserlösliches Öl	(keins)	[keins]
Schneidgeschwindigkeit (sec):	bis Bruch	(330)	[bis Bruch]
Bewertung der Haltbarkeit	sec	(mm)	[Zahl der Riefen]

Form des Werkstückes:

(1 in der Figur):

Test 1: Ringröhrenformen mit einem Außendurchmesser von 300 mm und einem Innendurchmesser von 200 mm, wie in Fig. 2 dargestellt.

Test 2: (Stabform mit einem Außendurchmesser von 240 mm, wie in Fig. 3 gezeigt).

Test 3: (Stabform bis zum Auftreten von Ringnuten mit der Furchtiefe von 15 mm und dem Außendurchmesser von 240 mm, wie in Fig. 4 gezeigt).

Das Bezugszeichen 3 in der Zeichnung bezieht sich auf einen Werkzeughalter. Die Haltbarkeit oder Abnutzungsfestigkeit wurde im Test 2 durch die Abnutzung an den Seitenflächen bewertet.

Das Zusammensetzungsverhältnis für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  einschließlich des  $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$  wird als Funktion der Verwendung oder Anwendung bestimmt. Es ist daher schwierig, alle Beispiele unter den gleichen Bedingungen zu vergleichen. Somit ist ein Typ höherer Festigkeit und ein zweiter ist ein mehr für Ni-Legierungen besser geeigneter Typ, schließlich ist ein dritter ein für Gußerzeugnisse mehr geeigneter Typ als jeweils die Vergleichsbeispiele C1, C2 und C3. Es gibt praktisch keinen Sinn, diese drei Typen miteinander zu vergleichen, aber es ist sinnvoll, die Eigenschaften innerhalb jeden dieses Types gegenüberzustellen. Daher ist die Tabelle so aufgebaut, daß die Eigenschaften leicht innerhalb des gleichen Types, der die gleiche oder ähnliche Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (Ausgangspulvermasse) hat, verglichen werden können. Ergebnisse des Vergleichs sind nachstehend wiedergegeben.

Die Teststücke der Vergleichsbeispiele C1 und C3 wurden durch Schleifen von Teststücken gemäß den Beispielen 1 und 6 hergestellt, indem Material bis zu einer Tiefe von mehr als 2 Millimetern von der Oberfläche abgehoben wurde, um den Oberflächenbereich vollständig zu beseitigen, bis daß der Innenbereich offengelegt wird. Das Teststück des Vergleichsbeispiels C2 hat eine Zusammensetzung, die der Zusammensetzung des Beispiels 3 gleicht und hat eine rohesinterte Oberfläche, in der der Si-Gehalt auf der Oberfläche kaum reduziert worden ist, in dem die Sinterung unter einer stickstoffhaltigen Atmosphäre gemäß bekannten Verfahren durchgeführt worden ist.

Ein Vergleich der Beispiele mit dem reduzierten Si-Anteil im Oberflächenbereich mit den jeweiligen Vergleichsbeispielen (Beispiel 1 mit dem Vergleichsbeispiel C1, Beispiel 3 mit dem Vergleichsbeispiel C2 und Beispiele 6 bis 8 mit dem Vergleichsbeispiel C3) zeigt, daß die Verschleißfestigkeit jeweils ungewöhnlich stark verbessert ist. Obwohl die Festigkeit in jedem Fall leicht verringert ist, bedeutet dies noch keinen praktischen Nachteil. Die relative Verschleißfestigkeit in den Beispielen 6 bis 8 und dem Vergleichsbeispiel C3 ist in Fig. 1 dargestellt, aus der entnommen werden kann, daß die Verschleißfestigkeit um so größer wird, je größer der Abfall im Si-Anteil ist, und daß ein derartiger Effekt am stärksten bei einem Abfall im Si-Inhalt von mehr als 20 Gewichtsprozent vorliegt.

Auf der anderen Seite zeigt der Vergleich der Beispiele 2, 4 und 6 beim Vergleich der Beispiele 1, 3 und 5 jeweils plus den Verbindungen der Übergangsmetalle der Gruppen IVa und Va ( $\text{HfN}$ ,  $\text{WC}$  und  $\text{TiN}$ ) mit den Beispielen 1, 3 und 5, daß die Verschleißfestigkeit gegenüber derjenigen gemäß den Beispielen 1, 3 und 5 verbessert ist. Jedoch kann es mit einer größeren Menge des Zusatzes der Verbindung des Übergangsmetalls vorkommen, daß die Festigkeit wesentlich verringert ist, wie das im Beispiel 9 zu sehen ist.

Aus dem obigen kann entnommen werden, daß bei den Beispielen 1 bis 9, bei denen der Abfall von Si im Oberflächenbereich im Bereich zwischen 25 und 61 Prozent liegt, die Verschleißfestigkeit verbessert ist, während die Festigkeit unverändert bleibt und daß die Eigenschaften der Materialien der oberflächigen und der inneren Abschnitte sich zufriedenstellend darstellen.

Wie sich aus den vorstehenden Beispielen ergibt, ist die Verbesserung signifikant. Jedoch können zusätzliche Überzugsschichten oder Schichten auf den erfindungsgemäß gesinterten Körper aufgebracht werden, wobei die Überzugsschicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{AlON}$  oder dergleichen mit einer Stärke von 0,5 bis 10 Mikrometern gebildet ist.

Tabelle

Beispiel Nr.	Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (Gewichtsprozent)	Si-Abfall (R)	Test 1 (sec)	Test 2 (mm)	Test 3 Zahl der Furchen
1	86 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 7 $\text{MgO}$ , 7 $\text{ZrO}_2$	57	39	0,29	19
C1*	wie oben	0	10	0,38	20
2	76 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 7 $\text{MgO}$ , 7 $\text{ZrO}_2$ , 10 $\text{HfN}$	61	43	0,25	10
3	80 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 10 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 10 $\text{Al}_2\text{O}_3$	52	65	0,25	15
C2	wie oben	0	30	0,30	16
4	70 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 10 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 10 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 $\text{WC}$	44	50	0,22	13
5	84 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 8 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 $\text{AlN}$	57	34	0,20	10
6	64 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 8 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 $\text{AlN}$ , 20 $\text{TiN}$	25	40	0,22	6
7	wie oben	38	48	0,19	6
8	wie oben	60	55	0,14	6
C3	wie oben	0	20	0,33	8
9	44 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 8 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 $\text{AlN}$ , 40 $\text{TiN}$	55	24	0,28	1

\*C: Vergleichsbeispiel.

## Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines einen Oberflächenbereich und einen Innenbereich aufweisenden Sinterkörpers auf Siliziumnitridbasis, der eine Hauptphase aus Siliziumnitrid und/oder  $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$  sowie eine Binderphase enthält, wobei der Anteil an Silizium im Oberflächenbereich kleiner als im Innenbereich ist, dadurch gekennzeichnet, daß ein Siliziumnitrid und/oder  $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$  sowie Sinterhilfen enthaltender

- Formkörper in einer Stickstoff enthaltenden Atmosphäre unter solchen Bedingungen gesintert wird, daß Siliziumnitrid aus dem Oberflächenbereich des Sinterkörpers verdampft wird, bis der Anteil an Silizium in der Hauptphase im Oberflächenbereich um mindestens 20 Gewichtsprozent kleiner als im Innenbereich ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß gesintert wird, bis der Anteil an Silizium in der Hauptphase im Oberflächenbereich 25 Gewichtsprozent und 61 Gewichtsprozent kleiner als im Innenbereich ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß gesintert wird, bis der Anteil an Silizium in der Hauptphase im Oberflächenbereich zwischen 50 Gewichtsprozent und 60 Gewichtsprozent kleiner als im Innenbereich ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterhilfe wenigstens eine Verbindung eingesetzt wird, die zu der Gruppe aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , YN, AlN, MgO, CaO,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und Oxiden der seltenen Erden gehört.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinterkörper aus einem Formkörper bei einer Temperatur von 1550—1800 Grad Celsius gesintert wird.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern in einer Atmosphäre mit reduziertem Partialdruck des Stickstoffes und/oder Silizium oder in einer reduzierenden Atmosphäre durchgeführt wird.
7. Sinterkörper auf Siliziumnitridbasis, der nach einem Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 6 hergestellt ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinterkörper dritte Komponenten mit einem Anteil von 30 Gewichtsprozent oder weniger des gesamten Sinterkörpers enthält, wobei die dritten Komponenten insbesondere solche aus den Untergruppen IVa, Va und VIa des Periodensystems sind.
8. Sinterkörper nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß diese dritten Komponenten Oxide, Carbide und Nitride sowie feste Lösungen davon sind.
9. Sinterkörper nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß diese dritten Komponenten  $\text{ZrO}_3$ , WC und TiN sind.
10. Sinterkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberflächenbereich weniger als 0,1 Millimeter dick ist.
11. Sinterkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberflächenbereich weniger mehrere Mikrometer dick ist.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

Fig. 1

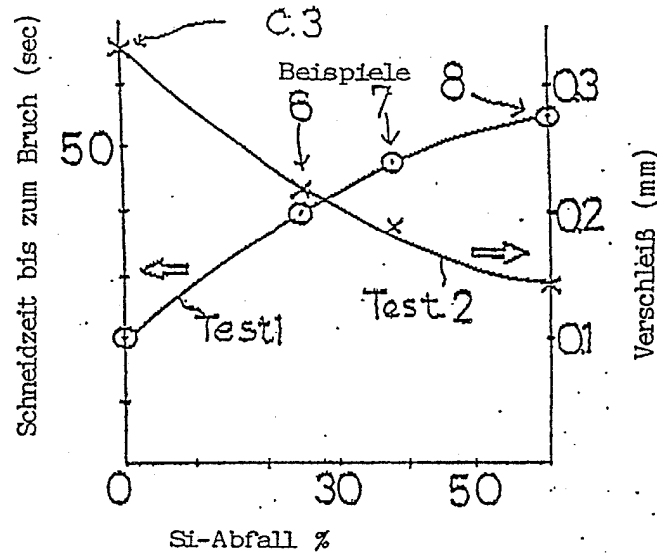


Fig. 2

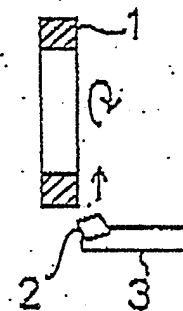


Fig. 3

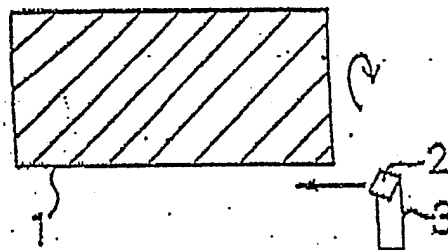


Fig. 4

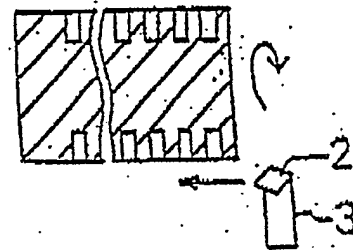
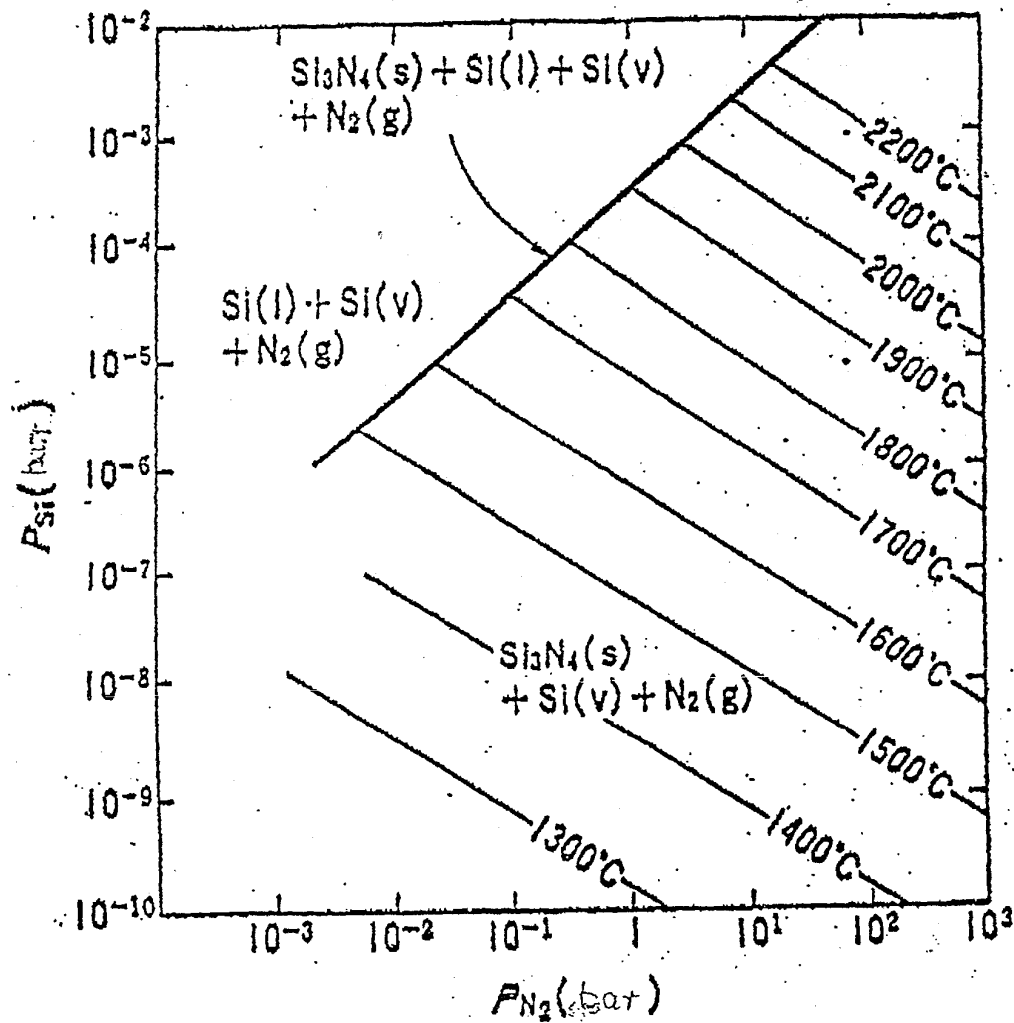




Fig. 5



- Leerseite -